



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09095652 A**(43) Date of publication of application: **08.04.97**

(51) Int. Cl.

C09J 9/02
C08F299/02
C09J 4/02
H01B 1/22
H01L 21/52

(21) Application number: **07251660**(22) Date of filing: **28.09.95**(71) Applicant: **SUMITOMO BAKELITE CO LTD**

(72) Inventor: **OKUBO HIKARI**
MURAYAMA RYUICHI

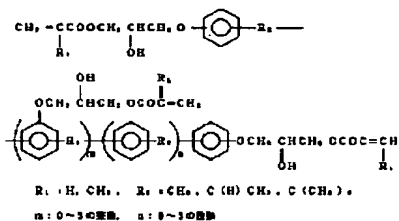
(54) **ELECTROCONDUCTIVE RESIN PASTE**

(57) Abstract:

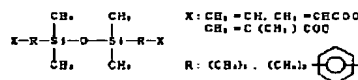
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject paste useful for bonding a semiconductor element to a metal frame, excellent in workability during dispensing coating, curable at a relatively low temperature in an extremely short time, low in ionic impurities such as chlorine, sodium, etc.

SOLUTION: This electroconductive resin paste comprises (A) 60-90wt.% of silver powder, (B) 1-20wt.% of an epoxyacrylic resin of formula I, (C) 0.5-8wt.% of a silicone compound containing two vinyl groups or (meth)acrylic groups in one molecule of formula II and (D) 0.05-4wt.% of an organic peroxide of formula III as essential components. The component B is obtained by reacting a phenolic compound of formula III with glycidyl methacrylate. The decomposition temperature to make the half life of the component D 10 hours is preferably 3-90°C.

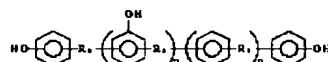
COPYRIGHT: (C)1997,JPO



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-95652

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 9/02	J A S		C 0 9 J 9/02	J A S
C 0 8 F 299/02	M R V		C 0 8 F 299/02	M R V
C 0 9 J 4/02	J B T		C 0 9 J 4/02	J B T
H 0 1 B 1/22			H 0 1 B 1/22	A
H 0 1 L 21/52			H 0 1 L 21/52	E

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-251660

(22) 出願日 平成7年(1995)9月28日

(71) 出願人 000002141

住友バークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 大久保 光

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

バークライト株式会社内

(72) 発明者 村山 竜一

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

バークライト株式会社内

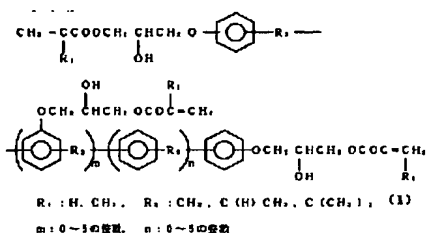
(54) 【発明の名称】 導電性樹脂ペースト

(57) 【要約】

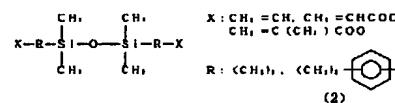
【課題】 ディスペンス塗布時の作業性に優れ、200℃以下、30秒以下の硬化条件で硬化でき、イオン性不純物の少ない導電性樹脂ペーストを得る。

【解決手段】 (A) 銀粉、(B) 式(1)で示されるエポキシアクリレート樹脂、(C) 式(2)で示される1分子内に2個のビニル基あるいは(メタ)アクリル基を有するシリコン化合物、(D) 有機過酸化物を必須成分とし、かつ全導電性樹脂ペースト中に銀粉(A)を60~90重量%、式(1)で示されるエポキシアクリレート樹脂(B)を1~20重量%、下記式(2)で示される1分子内に2個のビニル基あるいは(メタ)アクリル基を有するシリコン化合物(C)を1~20重量%、有機過酸化物(D)を0.05~4重量%含む導電性樹脂ペースト。

【化1】



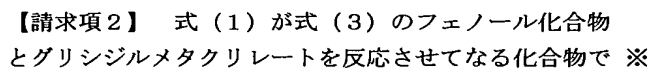
【化2】



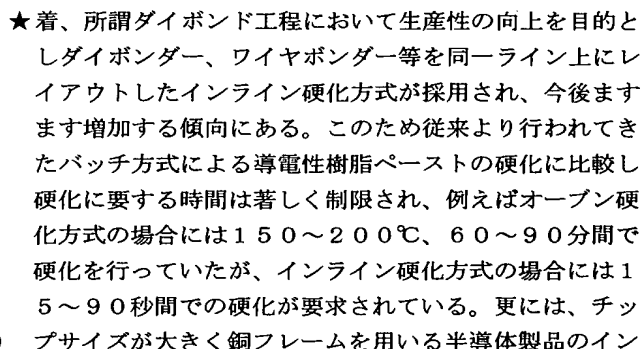
1

2

【化1】



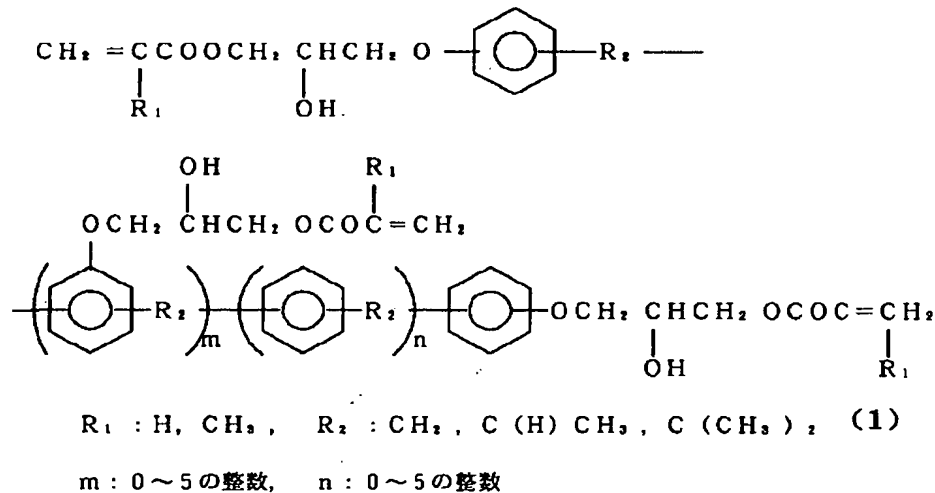
【化3】



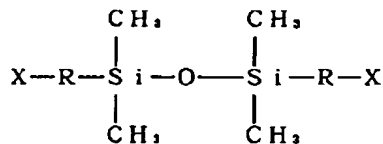
ライン硬化に際して、チップとフレームの熱膨張係数の差に基づくチップの反り量の最小限化及びフレームの酸化防止のためにも低温硬化が要求され、また硬化時間に関してもより短時間で硬化が要求されている。ここで従来より用いられてきたポリイミド系のペーストの場合 N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド等の高沸点溶媒を使用しているため90秒以下の短時間で硬化は難しく、短時間で硬化を行うためには硬化温度を250℃以上にしなければならないので、硬化中に著しくボイドが発生してしまい接着力の低下、導電性、熱伝導性の悪化など半導体製品の特性の低下につながっていた。一方、現在主流のエポキシ樹脂系のペーストの場合は、例えばアミン系硬化剤等を用いることにより60秒程度での硬化は可能であるが、15~30秒といった超短時間硬化への対応はなされていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は200℃以下、30秒以下の条件でも硬化可能で、かつ塩素、ナトリウム等のイオン性不純物の少ない高信頼性の導電性樹脂 *



【0006】



【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いる銀粉は、使用される分野が電子・電気分野のためハロゲンイオン、アルカリ金属イオン等のイオン性不純物量が10ppm以下であることが望ましい。また形状としてはフレーク状、樹枝状あるいは球状のものを単独あるいは混合して用いることができる。更に粒径に関しては通常平均粒径が2~10μm、最大粒径は50μm程度のものが好ましく、比較的細かい銀粉と粗い銀粉を混合して用いてもよい。 ※50

* 脂ペーストを提供するものである。

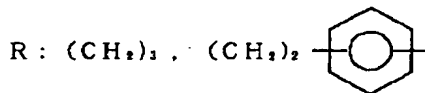
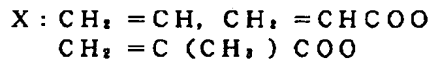
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 銀粉、(B) 式(1)で示されるエポキシアクリレート樹脂、(C) 式(2)で示される1分子内に2個のビニル基あるいは(メタ)アクリル基を有するシリコン化合物、(D) 有機過酸化物を必須成分とし、かつ全導電性樹脂ペースト中に銀粉(A)を60~90重量%、式(1)で示されるエポキシアクリレート樹脂(B)を1~20重量%、式(2)で示される1分子内に2個のビニル基あるいは(メタ)アクリル基を有するシリコン化合物(C)を1~20重量%、有機過酸化物(D)を0.05~4重量%含む導電性樹脂ペーストで、200℃、30秒以下での加熱硬化が可能で、塗布作業性に優れ、塩素、ナトリウム等のイオン性不純物濃度が低いものである。

【0005】

【化4】

【化5】



(2)

※銀粉量が60重量%未満だと硬化物の電気導電性が低下し、90重量%を越えると樹脂ペーストの粘度が高くなりすぎ塗布作業性の低下の原因となるので好ましくない。本発明に用いるエポキシアクリレート樹脂は、式(1)で示されるもので、塩素、ナトリウムといったイオン性不純物が50ppm以下であることが望ましい。市販のエポキシアクリレート樹脂の場合は、汎用エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を反応させて合成するため、反応後精製をするか、高純度のエポキシ樹脂を使用

する必要がある。従って式(3)で示されるビスフェノール化合物にグリシジルメタクリレートを反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂を用いる方がイオン性不純物の混入が少ないので好ましい。本発明でエポキシアクリレート樹脂を用いるのは、エポキシアクリレート樹脂の有する水酸基が加熱硬化後半導体素子あるいはリードフレーム等の基板と良好な接着性を示すからである。全導電性樹脂ペースト中の配合量が、1重量%未満だと期待する性能が得られず、20重量%を越えるとエポキシアクリレート樹脂自身が高粘度のため、得られる導電性樹脂ペーストの粘度が高くなりすぎ塗布作業性の低下につながる。

【0008】本発明で用いる式(2)の1分子内に2個のビニル基あるいは(メタ)アクリル基を有するシリコン化合物は、 $-Si(CH_3)_2-OSi(CH_3)_2-$ 結合による低弾性率、低吸湿及び高接着等の優れた特性を有している。全導電性樹脂ペースト中の配合量が、1重量%未満だと導電性樹脂ペーストが目的とする性能を発揮しえず、また20重量%を越えると硬化物が非常に柔らかくなり、熱時の接着力が低下するので好ましくない。更に本発明に用いる有機過酸化物としては、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル等が挙げられるが、十分なポットライフを維持するために半減期が10時間となる分解温度が90℃以上であるものが好ましい。全導電性樹脂ペースト中の有機過酸化物の配合量が、0.05重量%未満だと導電性樹脂ペーストの硬化時間が長くなり、4重量%を越えると導電性樹脂ペースト硬化物の凝集力が小さく十分な接着力を発揮し得ない。また必要に応じて、ナフテン酸コバルトなどの金属石鹸あるいはコバルト(2)アセチルアトナートなどの金属錯体等を硬化触媒として用いても差し支えない。本発明においては、必要に応じて可撓性付与剤、消泡剤、カップリング剤等を用いることもできる。本発明の導電性樹脂ペーストの製造方法としては、例えば各成分を予備混合した後、3本ロールを用いて混練し、混練後真空中脱泡し樹脂ペーストとするのが一般的である。

【0009】以下実施例を用いて本発明を具体的に説明する。配合割合は重量部で示す。

実施例1~4

粒径1~30 μ mで平均粒径3 μ mのフレーク状銀粉、ビスフェノールF(水酸基当量101、融点115~120℃)とグリシジルメタクリレート(和光純薬工業株製、試薬)を官能基比1:1でメチルイソブチルケトン中、トリエチルアミン触媒存在下で4時間還流反応した後、空気を導入しながら減圧蒸留することにより溶剤、トリエチルアミン、未反応のグリシジルアクリレートを留去して得られたエポキシアクリレート樹脂(常温で液体、加水分解性Cl量20ppm、遊離Na量10pp

m、以下エポキシアクリレートA)、1,3-ビス(3-メタクリロキシプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(以下シリコン化合物A)、 t -ブチルパーオキシベンゾエート(過酸化物)及びカップリング剤(信越化学工業(株)・製、KBM-503)を表1に示す割合で配合し、3本ロールで混練して導電性樹脂ペーストを得た。この導電性樹脂ペーストを真空チャンバーにて2mmHgで30分間脱泡した後、以下の方法により各種性能を評価した。

10 【0010】ゲルタイム:ペースト1ccを170℃の熱板上に置きスパチュラでかきまぜペーストが流動性を示さなくなるまでの時間を測定した。

粘度:E型粘度計(3°コーン)を用い25℃、2.5rpmでの値を測定し粘度とした。

糸引き性:導電性樹脂ペーストの中へ直径1mm Φ のピンを深さ5mmまで入れ、ピンを300mm/分の速度で引き上げ、ペーストが切れたときの高さを測定した。

20 体積抵抗率:スライドガラス上にペーストを幅4mm、厚さ30 μ mに塗布し、170℃熱板上で30秒間硬化した後硬化物の体積抵抗率を測定した。

接着強度:ペーストを用いて5 \times 5mmのシリコンチップを銅フレームにマウントし170℃熱板上で30秒間硬化した。硬化後ブッシュブルゲージを用い240℃での熱時ダイシエア強度を測定した。

不純物:硬化・粉碎したペースト2gおよび純水40mlを125℃、20時間抽出して得られた抽出液のナトリウムおよび塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフィにて測定した。

30 【0011】実施例5

用いるエポキシアクリレート樹脂としてビスフェノールA(水酸基当量114、融点155~160℃)とグリシジルメタクリレートとの反応により得られた樹脂(室温で液状、加水分解性Cl量28ppm、遊離Na量15ppm、以下エポキシアクリレートB)を用いた他は実施例1~4と全く同様にして導電性樹脂ペーストを作製し評価を行った。

実施例6

40 1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンとジビニルベンゼンをモル比1:2.05でトルエン中共沸脱水した後、6塩化白金酸1%のイソプロピルアルコールを滴下し1時間還流反応した後、減圧蒸留することにより溶剤、未反応のジビニルベンゼンを留去して得られた化合物(常温で液体、以下シリコン化合物B)を用いた他は実施例1~4と全く同様にして導電性樹脂ペーストを作製し評価を行った。以上の評価結果を表1に示す。

比較例1~5

表2に示す配合割合で実施例と全く同様にして導電性樹脂ペーストを作製した。なお比較例5では、市販のエポキシアクリレート樹脂(加水分解性Cl量400pp

m、遊離Na量200ppm、以下エポキシアクリレートC)を用いた。以上の評価結果を表2に示す。

*【0012】

*【表1】

表1

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
銀粉		70	70	62	88	70	70
エポキシアクリレートA		12	10	18	5		12
エポキシアクリレートB						12	
シリコン化合物A		16	16	18	5	16	
シリコン化合物B							16
過酸化物		1	3	1	1	1	1
KBM-503		1					
ゲルタイム (秒)		15	10	18	10	16	12
粘度 (PS)		132	138	112	172	144	142
糸引き性 (mm)		2	2	1	3	2	2
体積抵抗率 $\times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$		5	4	9	2	4	2
接着強度 (gf)		2500	2300	2200	2600	2600	2600
不純物	Na (ppm)	2	2	3	1	2	2
	Cl (ppm)	7	8	15	6	10	11
総合評価		○	○	○	○	○	○

【0013】

【表2】

表2

		比較例				
		1	2	3	4	5
銀粉		70	70	70	70	70
エポキシアクリレートA			28	12	12	
エポキシアクリレートC						12
シリコン化合物A		28		17	12	16
過酸化物		1	1		5	1
KBM-503		1				
ゲルタイム (秒)		18	8	—	6	10
粘度 (PS)		92	1000	136	146	150
糸引き性 (mm)		1	10	2	2	2
体積抵抗率 $\times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$		6	5	—	2	4
接着強度 (gf)		300	500	—	200	2400
不純物	Na (ppm)	6	2	—	3	48
	Cl (ppm)	12	4	—	11	62
総合評価		×	×	×	×	×

【0014】

※イオン性不純物が少ないため42合金等の金属フレー

【発明の効果】本発明の導電性樹脂ペーストは、硬化性に優れており200℃以下、30秒以下の硬化条件で硬化できる。又、ディスペンス塗布時の作業性が良好で、※

ム、セラミック基板、ガラスエポキシ等の有機基板へのIC、LSI等の半導体素子の接着に用いることができる。